

PAT-NO: JP409119915A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09119915 A

TITLE: IONIZATION AND MASS SPECTROMETRY APPARATUS FOR  
SAMPLE

PUBN-DATE: May 6, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
KATO, YOSHIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP08291459

APPL-DATE: November 1, 1996

INT-CL (IPC): G01N027/62, H01J027/08 , H01J037/08 , H01J049/42

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ionize a sample stably by providing a member surrounding a space for spraying a sample, and means for introducing a gas forcibly into the spraying space from the outside.

SOLUTION: When a gas, e.g. N<sub>2</sub> or He, is stored in a gas reservoir 10 under pressure of 1atm or above, the gas is fed forcibly into an atomization chamber 8a through a gas flow-in port 9d, an annular gas flow-in port 9e and a plurality of gas flow-out ports 9f arranged on a circumference. When the gas is stored in the gas reservoir 10 under the pressure of 1atm, the gas is fed into the atomization chamber 8a depending on the pressure reducing state

therein similarly to the natural supply system. The gas reservoir 10 is heated using a heater. According to the structure, gas supply to an atomized gas flow is not effected directly by the variation of the outside air and stabilized ionization can be realized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

----- KWIC -----

Document Identifier - DID (1):

JP 09119915 A

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-119915

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 01 N 27/62			G 01 N 27/62	C
H 01 J 27/08			H 01 J 27/08	G
37/08			37/08	
49/42			49/42	

審査請求 有 請求項の数 6 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-291459  
(62)分割の表示 特願平2-100323の分割  
(22)出願日 平成2年(1990)4月18日

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 加藤 義昭  
茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立  
製作所那珂工場内  
(74)代理人 弁理士 小川 駿男

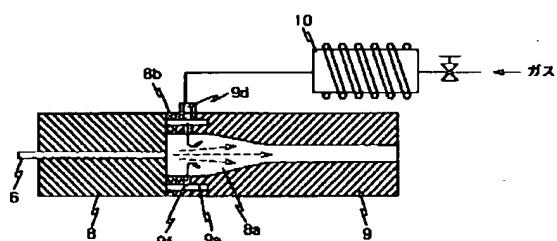
(54)【発明の名称】 試料のイオン化および質量分析のための装置

(57)【要約】

【課題】 安定な試料のイオン化が可能な試料のイオン化装置及び質量分析装置を提供することにある。

【解決手段】 試料を噴霧することにより霧化し、霧化した試料をイオン化するに際して、試料が噴霧される空間を囲み、この噴霧空間に外部から気体を強制的に導くように構成する。

図 9



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】試料を霧化する手段と、その霧化した試料をイオン化するコロナ放電電極とを備えた試料のイオン化装置であって、前記試料霧化手段は前記試料が噴霧される空間を囲む部材と、その噴霧空間に気体を外部から強制的に導く手段とを備えていることを特徴とする試料のイオン化装置。

【請求項2】請求項1において、気体を溜めるガス溜めを有し、前記ガス溜めから前記噴霧空間に気体を導くことを特徴とするイオン化装置。

【請求項3】請求項2において、前記ガス溜めには窒素又はヘリウムが貯えられていることを特徴とするイオン化装置。

【請求項4】請求項2において、前記ガス溜めに貯えられたガスの圧力が1気圧以下であることを特徴とするイオン化装置。

【請求項5】請求項2において、前記ガスを加熱するヒータを有することを特徴とするイオン化装置。

【請求項6】液体クロマトグラフと、該液体クロマトグラフからの、試料成分と溶媒を含む流出物を霧化する手段と、その霧化した流出物中の試料をイオン化するコロナガス電極と、そのイオン化されたイオンを質量分離する手段と、その質量分離されたイオンを検出する手段とを備え、前記霧化手段は前記液体クロマトグラフからの流出物が噴霧される空間を規定する部材とその噴霧空間に外部から強制的に気体を導く手段とを備えている試料の質量分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は試料のイオン化および質量分析のための装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液体クロマトグラフ質量分析装置によれば、液体クロマトグラフから流出する試料成分と溶媒を含む流出物は霧化器に導かれ、霧化される。霧化された流出物は更に脱溶媒室に導かれ、その中の溶媒が試料成分から分離、除去される。試料成分はイオン源に導かれてイオン化され、そのようにして生じたイオンは質量分析部に導かれて質量分析され、そしてその質量分析されたイオンは検出される。一般に利用ないしは知られている霧化装置によれば、液体クロマトグラフからの流出物は内径 $100\mu\text{m}$ のパイプから大気圧中に噴出されて霧化され、その霧化した流出物は同様に内径 $100\mu\text{m}$ のパイプを通して脱溶媒室へ導かれる。これに関連するものとして、アナリティカル・ケミストリー(Analytical Chemistry), 1988, 第60巻, 第774~780が挙げられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、一般的の霧化装置では、流出物は大気中に噴霧される。したが

って、噴霧流と周囲の大気との摩擦により噴霧流の周りに大気が吸引されるので、霧化された液滴と気体との衝突が活発化し、液滴の微細化が促進される。

【0004】しかし、流出物の噴霧空間は大気開放形のため外気吸引が外気の乱れの影響を直接受けることになり、したがって安定なイオン化がそこなわれ、これが質量分析精度の低下につながるという問題がある。

【0005】したがって、本発明の目的は噴霧流への気体の供給が外気変動により直接影響を受けるのを避け、もって安定なイオン化が図られるのに適した試料のイオン化および質量分析のための装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、試料霧化手段は試料が噴霧される空間を囲む部材と、霧化試料をイオン化するコロナ設電極と外部からその噴霧空間に気体を強制的に導く手段とを備えている。

【0007】試料が噴霧される空間はその空間包囲部材で囲まれ、その空間には外部から強制的に気体が供給される。したがって、本発明によれば、一般に利用されるは知られている例に比べて噴出流への気体供給量の直接的な大気変動による影響が軽減され、もって安定なイオン化が図られる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】図1は参照するに、溶離液貯槽1に貯えられた移動相である溶離液はポンプ2で送り出されダンパー3で脈流がとられ、安定な流れとなり試料注入口4を経てカラム5へ送られる。試料は試料注入口4から注入され、カラム5で成分ごとに分離される。溶離液は液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS)インターフェイス6'に送られる。インターフェイス6'においては、マイクロパイプ6はヒータ7を内蔵したヒートブロック8で加熱される。溶離液はマイクロパイプ6'aの先端から脱溶媒室9の噴霧室8'aに噴霧される。それにより生成した霧滴はヒータ7を内蔵した脱溶媒室9の加熱により気化し、コロナ放電ニードル10部へ達する。コロナ放電ニードル10へは高圧電源11から高電圧が供給され、コロナ放電ニードル部先端よりコロナ放電が生ずる。このコロナ放電によりカラム5からの流出物中の溶媒分子がイオン化され、更にイオン分子反応により溶質分子すなわち試料成分がイオン化される。このイオン分子反応後不要の溶媒は開口部19より大気中にファンで排気される。生成したイオンは第1スキマー12を経て差動排気系部20へ導入され、溶媒分子は真空ポンプで排気される。イオンは更に第2スキマー13から質量分析部14'に導かれる。すなわち、イオンはイオン引出し電極14で加速され、四重極15に入り質量分析、すなわち質量ふるいを受け、検出器16で検出される。検出器16の出力は直流増幅器17で増幅され、データ処理装置18に送られる。ここで質量分析部は四

40

40

40

50

重極であるが、磁場形やその他の方式でもかまわない。  
【0009】脱溶媒室9はヒートブロック8に熱絶縁体8bを介して結合されており、これによりマイクロパイプ6と脱溶媒室9は別々の温度に加熱、設定され得る。  
【0010】脱溶媒室9はマイクロパイプ6の先端からの噴霧流の周りに等間隔に配置されるように複数の気体吸引口9aが設けられており、ここから大気が噴霧流の周りに吸引される。

【0011】カラム9からの流出物はマイクロパイプ6内では気化されず、その先端から噴霧室8a（これは噴霧流軸対称の円錐形状である）に噴出したときに一気に霧化される。この霧化された噴霧流はベルヌーイの法則により気体吸引口9aからの大気との摩擦でその大気を吸引し、それによって生成した液滴と吸引した気体との衝突が活発化し、霧状の液滴の微細化が促進される。この微細化はイオン化効率の向上、したがって質量分析の感度向上につながる。もちろん、そのようにして微細化された液滴は脱溶媒室9を通るとき加熱下にさらされることによりより微細化される。

【0012】説明からわかるように、噴霧室8aは完全大気開放形ではなく、壁により囲まれてできており、したがって完全大気開放形に比べて大気吸引量、つまり噴霧流に向かっての気体供給量が大気変動の直接的影響を受けがたい。このため、安定なイオン化が図られる。

【0013】図2および図3は本発明に基づくもう一つの実施例のインターフェースの主要部を示す。気体導入孔9a-1はヒートブロック8内に設けられている。供給される気体はヒートブロック8内を通る際に加熱される。加熱された気体は液滴と衝突して微細化し更に気化を助長する。気体導入孔9a-1は噴霧軸対称に複数個設け、気体が安定に供給されるようにすればよい。

【0014】図4は本発明に基づく更にもう一つの実施例のインターフェースの主要部を示す。この実施例はヒートブロック8と脱溶媒室9の間にわずかの間隙9a-2を設け、この間隙を通して気体を噴霧流に供給するようにしたものである。9cは調整具で、これはヒートブロック8の外周と脱溶媒室9の外周にそれぞれねじ係合している。ただし、一方とのねじ係合は左ねじ係合、他方とのねじ係合は右ねじ係合となっている。したがって、調整具9cをまわすことにより間隙9a-2を調整することができる。また、調整具9cの外周は気体の流通を妨げないように大部分開口している。

【0015】図5は本発明に基づく別のもう一つの実施例のインターフェースの主要部を示す。図4と同様ヒートブロック8と脱溶媒室9の間に気体が通る間隙9a-3を設ける点は同じであるが、ただ図5では間隙9a-3が円錐環状をなすようにヒートブロック8の噴霧流出端は凸面円錐形を、脱溶媒室9の噴霧流入端は同じ傾きをもつ凹面円錐形をなしている。図4に比べて、気体流入路が傾いているため気体導入がより安定的となる。

【0016】図4および図5のいずれの場合も間隙9a-2および9a-3の大きさが重要である。

【0017】図6、図5に示した形状のヒートブロックと脱溶媒室を用いて間隔Dとクラスターイオンの関係をとった実験データを示す。測定条件は次のとおりである。

【0018】移動相：水100%

ヒートブロック：320°C

脱溶媒室温度：400°C

- 10 水を噴霧すると質量スペクトル上には $\{\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n\}^+$  ( $n=0 \sim 10$ ) のイオンが出現する。図6は $\{\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$  のイオン強度 $I_1$ と $\{\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6\}^+$  のイオン強度 $I_2$ のイオン強度比 $I_2/I_1$ と間隔Dとの関係を示すものである。間隔Dが1mm以下では $\{\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$  が $\{\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})\}$ より強度が高い。しかしDが2mmになると急激にこの比は小さくなり、2mmを越えて間隔が広がると、この比は少し上昇し、10mmを越えると再び下降しはじめる。

- 【0019】図7に図6と同条件でピリジン100ナノグラムを注入し、その擬分子イオンの感度（面積値）と間隔Dとの関係を示す。

【0020】2mmで最大感度を示し間隔Dが大きくなるにつれすこしずつ下降する。なお縦軸は任意単位である。

- 【0021】図8に間隔2mmと20mmの時のピリジン擬分子イオン ( $m/z 80$ ) の感度（ピーク面積）と流量の関係を示す。1ml/minの流量の時最大感度になるようヒートブロック温度を設定し、その値は実験を通じ変えなかった。1ml/minの時のピリジンの感度を100としてプロットしてある。間隔Dが20mmにおいて感度が50%になる所は0.5ml/minと1.5ml/minであるのに対し、間隔Dが2mmの時は0.3ml/minと1.6ml/minとなり、間隔2mmの使用範囲が広がっていることがわかる。

- 【0022】以上の事実について考察すると、間隔Dが0、即ちヒートブロックと脱溶媒室が密着すると、噴霧室内が負圧となり、霧の微細化が行われずクラスターイオンが大きくなると考えられる。そのためピリジンイオンの感度も不充分となる。一方間隔を大きく（20mm）とすると空気が良好に供給され、霧の微細化がすすみクラスターイオンは小さくなる。しかし、比較的温度の低い空気が供給されるため霧の微細化は限界がある。間隔2mmにおいては、加熱された間隔を空気が通過する際加熱されるため、霧の微細化は進むと考えられる。そのため、クラスターイオンの減少と分析対象イオンの増加が得られたと考えられる。

- 【0023】図9は本発明に基づく更に別の実施例のインターフェースの主要部を示す。図5までの実施例は気体供給が霧化室8aを通る噴霧流による減圧現象を利用した自然供給形であるのに対して、図9の実施例は気体

を強制的にコントロールして供給することができるタイプのものである。すなわち、窒素やヘリウムなどの気体をガス溜め10に1気圧以上にして貯えると、このガス溜め10から気体が気体流入口9d、環状気体流入口9eおよび円周上に設けられた複数の気体流出口9fを通して霧化室8aに強制的に供給される。もちろん、ガス溜10の圧力が1気圧になるように気体をガス溜10に貯えれば前述した自然供給方式と同様に気体が霧化室8aの減圧状態に応じて霧化室8aに供給される。11はガス溜め10を加熱するためのヒータである。

【0024】なお、本発明に基づくインターフェースはSFC/MS(超臨界流体クロマトグラフ/質量分析計)、キャビラリーゾーン電気泳動/質量分析計に利用することもでき、また液体クロマトグラフの検出器として用いることもできる。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、噴霧流への気体の供給が外気変動により直接影響を受けるのを避け、もって安定なイオン化が図られるのに適した試料のイオン化および質量分析のための装置が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく一実施例を示すLC/MSの構成図。

【図2】本発明に基づくもう一つのインターフェースの主要部の縦断面図。

【図3】図2のIII-III'線に沿う断面図。

【図4】本発明に基づく別の実施例のインターフェースの主要部の縦断面図。

【図5】本発明に基づく別の実施例のインターフェースの主要部の縦断面図。

【図6】気体流入間隔Dに対するイオン強度比 $I_2/I_1$ の関係を示す図。

【図7】気体流入間隔Dに対するイオン強度Iの関係を示す図。

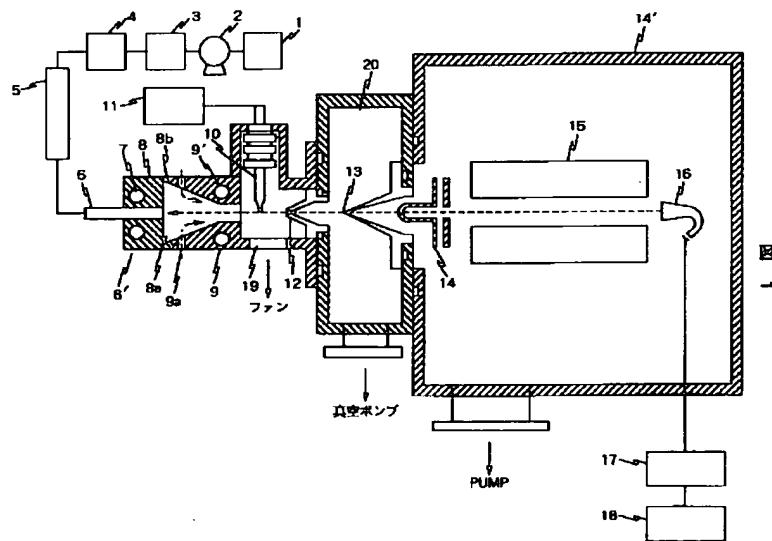
【図8】試料注入量に対する感度の関係を示す図。

【図9】本発明に基づく更に別の実施例のインターフェースの主要部の縦断面図。

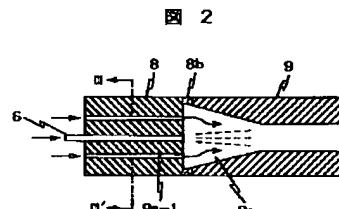
#### 【符号の説明】

5…カラム、8…ヒートブロック、9…脱溶媒室、9d…気体流入口、14'…質量分析部、18a…霧化室。

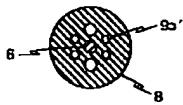
【図1】



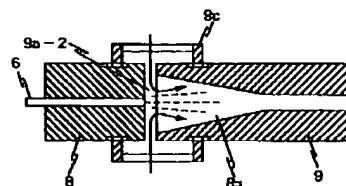
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

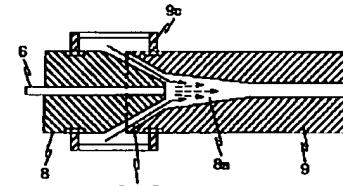


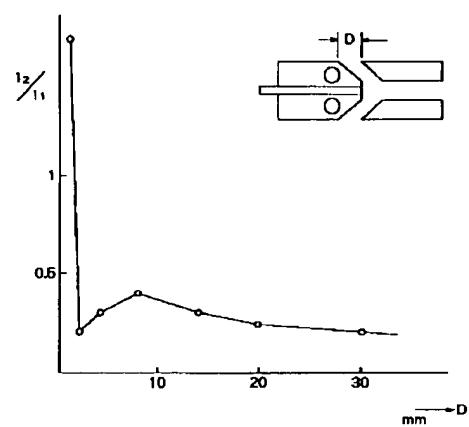
図3

図4

図5

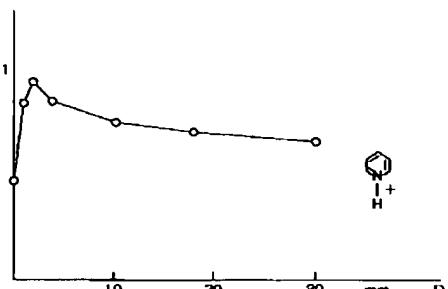
【図6】

圖 6



【図7】

图 7



【図9】

9

〔图8〕

图 8

